

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年3月13日 (13.03.2003)

PCT

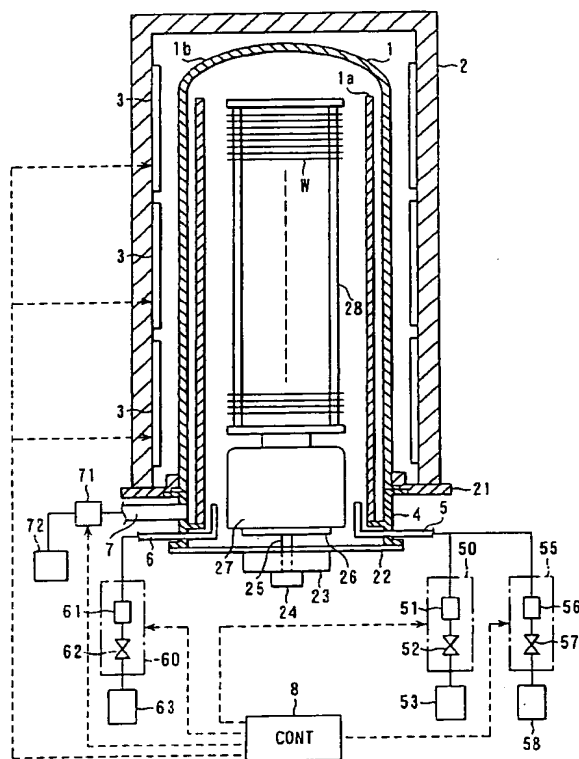
(10) 国際公開番号
WO 03/021658 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01L 21/316 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/08756 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 菱屋 晋吾 (HISHIYA, Shingo) [JP/JP]; 〒107-8481 東京都港区赤坂五丁目3番6号 東京エレクトロン株式会社内 Tokyo (JP). 佐野 哲哉 (SANO, Tetsuya) [JP/JP]; 〒107-8481 東京都港区赤坂五丁目3番6号 東京エレクトロン株式会社内 Tokyo (JP). 関口 学 (SEKIGUCHI, Manabu) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP). 三田 倫広 (MITA, Michihiro) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP).
(22) 国際出願日: 2002年8月29日 (29.08.2002)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願2001-266019 2001年9月3日 (03.09.2001) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒107-8481 東京都港区赤坂五丁目3番6号 Tokyo (JP). ジェイエスアール株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地二丁目11番24号 Tokyo (JP).
(74) 代理人: 鈴江 武彦, 外 (SUZUYE, Takehiko et al.); 〒100-0013 東京都千代田区霞が関3丁目7番2号 鈴榮特許総合法律事務所内 Tokyo (JP).
(81) 指定国 (国内): CN, KR, SG, US.

[続葉有]

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR TREATING ORGANOSILOXANE COATING

(54) 発明の名称: オルガノシロキサン膜の処理方法及び装置



(57) Abstract: A method for treating an organosiloxane coating which comprises a step of transporting a substrate (W) having a coating of a polysiloxane-based liquid chemical applied thereon into a reaction vessel (1), wherein the liquid chemical comprises a bonding between a silicon atom and a functional group selected from among a methyl group, a phenyl group and a vinyl group, and a step of subjecting the substrate (W) to a heat treatment in the reaction vessel (1) to form a film, wherein the heat treatment is carried out in a treating atmosphere containing a catalyst gas comprising ammonia and water at a treating temperature of 300 to 400°C.

[続葉有]



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

オルガノシロキサン膜を処理する方法は、ポリシロキサン系の薬液の塗布膜が配設された基板 (W) を反応容器 (1) 内に搬入する工程を含む。薬液はメチル基、フェニル基及びビニル基から選ばれる官能基とシリコン原子との結合を含む。また、本方法は、反応容器 (1) 内で基板 (W) に対して熱処理を行って塗布膜を焼成する工程を含む。熱処理は、アンモニアと水とが混合された触媒ガスを含む処理雰囲気内で、300～400℃の処理温度で行う。

明 細 書

オルガノシロキサン膜の処理方法及び装置

技術分野

本発明は、ポリシロキサン系の薬液の塗布膜が配設された基板に対して熱処理を行って塗布膜を焼成することにより、オルガノシロキサン膜を処理する方法及び装置に関する。

背景技術

近年、半導体デバイス（半導体装置）の性能向上の要請から、低抵抗でエレクトロマイグレーション耐性（EM耐性）に優れている銅が配線材料として用いられている。銅の多層配線を実現する方法の一つとして、ダマシンプロセスと呼ばれるプロセスがある。このプロセスでは、絶縁膜に配線埋め込み用の凹部を形成し、この凹部に銅を埋め込む。次に、基板の表面をCMP（Chemical Mechanical Polishing）で研磨して凹部以外の銅を取り除く。このようなプロセスを繰り返すことで多層構造を実現することができる。

パターンの線幅が $0.10\mu\text{m}$ の世代以降においては、ある配線溝とこれに繋がる下側のビアホールとを同時に配線材料で埋め込むデュアルダマシンプロセスを用いることが有効であると考えられている。配線構造の多層化が進むと、下層側の膜は、その後の熱処理により熱履歴を繰り返し受ける。従って、その熱履歴の回数をできるだけ低減することが必要である。またトランジスタの不純物濃度のプロファイル等が変わってきてしまうおそれがあるので、熱処理の低温化及び短時間化が要求される。

発明の開示

本発明は、低誘電率の層間絶縁膜として使用可能な膜を低い処理温度で形成するための方法及び装置を提供することを目的とする。

本発明の第1の視点は、オルガノシロキサン膜を処理する方法であって、

ポリシロキサン系の薬液の塗布膜が配設された基板を反応容器内に搬入する工程と、前記薬液はメチル基、フェニル基及びビニル基から選ばれる官能基とシリコン原子との結合を含むことと、

前記反応容器内で前記基板に対して熱処理を行って前記塗布膜を焼成する工程と、前記熱処理は、アンモニアと水とが混合された触媒ガスを含む処理雰囲気内で、300～400℃の処理温度で行うことと、

を具備する。

本発明の第2の視点は、オルガノシロキサン膜を処理する方法であって、

ポリシロキサン系の薬液の塗布膜が配設された基板を反応容器内に搬入する工程と、前記薬液はメチル基、フェニル基及びビニル基から選ばれる官能基とシリコン原子との結合を含むことと、

前記反応容器内で前記基板に対して熱処理を行って前記塗布膜を焼成する工程と、前記熱処理は、酸化二窒素及び水素からなる群から選択された触媒ガスを含む処理雰囲気内で、300～400℃の処理温度で行うことと、

を具備する。

本発明の第3の視点は、メチル基、フェニル基及びビニル基から選ばれる官能基とシリコン原子との結合を含むポリシロキサン系の薬液の塗布膜が配設された基板に対して熱処理を行って前記塗布膜を焼成することにより、オルガノシロキサン膜を処理する装置であって、

前記基板を収納する反応容器と、

前記反応容器内に使用ガスを供給するガス供給部と、前記ガス供給部はアンモニアガスの供給源を含むことと、

前記反応容器内の前記基板を加熱するヒータと、

前記ガス供給部及び前記ヒータを制御する制御部と、
を具備し、前記反応容器内で前記基板に対して前記熱処理を行う際、前記制御部は、前記熱処理が、アンモニアと水とが混合された触媒ガスを含む処理雰囲気内で、300～400℃の処理温度で行われるように、前記ガス供給部及び前記ヒータを制御する。

本発明の第4の視点は、メチル基、フェニル基及びビニル基から選ばれる官能基とシリコン原子との結合を含むポリシロキサン系の薬液の塗布膜が配設された基板に対して熱処理を行って前記塗布膜を焼成することにより、オルガノシロキサン膜を処理する装置であって、

前記基板を収納する反応容器と、

前記反応容器内に使用ガスを供給するガス供給部と、前記ガス供給部は酸化二窒素及び水素からなる群から選択されたガスの供給源を含むことと、

前記反応容器内の前記基板を加熱するヒータと、
前記ガス供給部及び前記ヒータを制御する制御部と、
を具備し、前記反応容器内で前記基板に対して前記熱処理を行
う際、前記制御部は、前記熱処理が、酸化二窒素及び水素
からなる群から選択された触媒ガスを含む処理雰囲気内で、
300～400℃の処理温度で行われるように、前記ガス供
給部及び前記ヒータを制御する。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施の形態に係る縦型熱処理装置を示す
縦断側面図。

図2は、塗布膜の焼成温度と得られた層間絶縁膜の誘電率
との関係を示すグラフ。

図3は、塗布膜の焼成時間と得られた層間絶縁膜の誘電率
との関係を示すグラフ。

図4は、塗布膜の焼成温度と得られた層間絶縁膜の誘電率
との関係を示すグラフ。

発明を実施するための最良の形態

多層配線構造に含まれる層間絶縁膜に対しては、デバイスの動作速度の高速化に対応するために比誘電率を低くすることが要求される。低誘電率の層間絶縁膜を形成する手法の一つとしてシリコンを含む有機系の材料を半導体ウエハ上に塗布し、その塗布膜を焼成する方法が実施されている。本発明者等は、この種の有機系の材料としてポリシロキサン系の薬液を用いることを検討した。実験によれば、この薬液をスピ
ンコーティングによりウエハ上に塗布し、その塗布膜を窒素

(N_2) ガス雰囲気下にて $400^{\circ}C$ 以上の焼成温度で 60 分以上焼成することにより、低誘電率の層間絶縁膜が得られることを確認している。

しかしながら、ポリシロキサン系の薬液を用いた場合、処理温度を低くし且つ処理時間を短くすると、絶縁膜について低い誘電率が得られにくいという問題が見出されている。この理由については次のように考えられる。即ち焼成工程（熱処理工程）は、塗布液を塗布した状態で存在する ($-SiOH$) 同士を反応させて ($-Si-O-Si-$) を生成しようとするものである。塗布膜に与える熱エネルギーが少ないと、塗布膜全体に亘ってこの反応が十分に行き渡らない。このため、($-SiOH$) が膜中に多く残存し、低い誘電率が得られない。

以下に、このような知見に基づいて構成された本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。

図 1 は本発明の実施の形態に係る縦型熱処理装置を示す縦断側面図である。この装置は、両端が開口している内管 1a 及び上端が閉塞している外管 1b からなる石英製の二重管構造の反応管 1 を具備する。反応管 1 の周囲には筒状の断熱体 2 がベース体 21 に固定して配設される。この断熱体 2 の内側には抵抗発熱体からなる加熱手段であるヒータ 3 が、例えば上下に複数分割して（図 1 の例では便宜上 3 段に分割して）配設される。

内管 1a 及び外管 1b は下部側にて筒状のマニホールド 4 の上に支持される。マニホールド 4 には、内管 1a の内側の

下部領域に供給口が開口するように第 1 のガス供給管 5 及び第 2 のガス供給管 6 が配設される。本実施の形態において、第 1 のガス供給管 5 及びガス供給制御部 5 0、5 5 等により第 1 のガス供給部が構成される。また、第 2 のガス供給管 6 及びガス供給制御部 6 0 等により第 2 のガス供給部が構成される。

具体的には、第 1 のガス供給管 5 は、流量調整部 5 1 及びバルブ 5 2 を含むガス供給制御部（アンモニアガス供給制御部）5 0 を介してアンモニアガス供給源 5 3 に接続される。第 1 のガス供給管 5 はまた、流量調整部 5 6 及びバルブ 5 7 を含むガス供給制御部 5 5 を介して不活性ガス供給源 5 8 に接続される。一方、第 2 のガス供給管 6 は、流量調整部 6 1 及びバルブ 6 2 を含むガス供給制御部 6 0 を介して水蒸気供給源 6 3 に接続される。

マニホールド 4 にはまた、内管 1 a 及び外管 1 b の間から排気するように排気管 7 が配設される。排気管 7 は、例えばバタフライバルブからなる圧力調整部 7 1 を介して真空ポンプ 7 2 に接続される。本実施の形態において、内管 1 a、外管 1 b 及びマニホールド 4 により反応容器が構成される。

マニホールド 4 の下端開口部を塞ぐように蓋体 2 2 が配設される。蓋体 2 2 はポートエレベータ 2 3 の上に取付けられる。蓋体 2 2 の上には駆動部 2 4 により回転する回転軸 2 5 を介して回転台 2 6 が配設される。回転台 2 6 の上には保温筒からなる断熱ユニット 2 7 を介して基板保持具であるウエハポート 2 8 が搭載される。ウエハポート 2 8 は多数枚のウ

エハWが棚状に保持されるように構成される。

また、この縦型熱処理装置は制御部8を備える。制御部8はその一部であるメモリに格納された所定のプログラムに従ってヒータ3、圧力調整部71、ガス供給制御部50、55、60を制御する。

次に、図1図示の縦型熱処理装置を用いて行う、本発明の実施の形態に係るオルガノシロキサン膜の処理方法を説明する。この処理の対象となる基板（半導体ウエハ）上には、例えばスピンコーティングにより塗布され、乾燥されることにより形成されたポリシロキサン系の薬液の塗布膜が配設される。この薬液は、メチル基（ $-CH_3$ ）、フェニル基（ $-C_6H_5$ ）及びビニル基（ $-CH=CH_2$ ）から選ばれる官能基とシリコン原子との結合を含む。

ポリシロキサンは、加水分解性基を有するシラン化合物を触媒の存在下または非存在下にて加水分解し、縮合したものである。加水分解性基を有するシラン化合物としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリーn-プロポキシシラン、メチルトリーiso-プロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、テトラ

メトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*i*s*o*-プロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトラ-*s*e*c*-ブトキシシラン、テトラ-*t*e*r**t*-ブトキシシラン、テトラフェノキシシラン等を好ましい例として挙げる事ができる。

加水分解の際使用できる触媒としては酸、キレート化合物、アルカリ等が挙げられるが、特にアンモニア、アルキルアミン等のアルカリが好ましい。

ポリシロキサン分子量は、GPC法によるポリスチレン換算の重量平均分子量で、10万～1,000万、好ましくは10万～900万、より好ましくは20万～800万である。5万未満では、十分な誘電率と弾性率が得られない場合があり、一方、1,000万より大きい場合は、塗膜の均一性が低下する場合がある。

ポリシロキサン系の薬液は、下記式を満たすものであることがより好ましい。

$0.9 \geq R/Y \geq 0.2$ (Rはポリシロキサン中のメチル基、フェニル基またはビニル基の原子数を示し、YはSiの原子数を示す)

ポリシロキサン系の薬液(塗布液)は、上記ポリシロキサンを有機溶媒に溶解したものである。この場合に用いられる具体的な溶媒としては、例えばアルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、及びエステル系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。またこの塗布液には、ポリシロキサン以外にも界面活性剤、熱分解性ポリマー等の任意成

分を必要に応じて添加してもよい。

上述のようにして塗布膜が形成されたウエハWは、ウエハボード28に多数枚例えば150枚棚状に保持され、エレベータ23により上昇されて反応管1及びマニホールド4からなる反応容器内に搬入される。反応容器内は例えばこれから行おうとする熱処理時の処理温度に予め維持されているが、ウエハボード28の搬入により一旦温度が低くなるので、処理温度に安定されるまで待機する。この処理温度とは、製品となるウエハWが載置される領域の温度であり、300～400℃の範囲、より好ましくは300～380℃の範囲で設定される。また反応容器内の温度が安定化するまでの間に反応容器内を真空引きし、圧力調整部71により所定の減圧雰囲気にする。

そして反応容器内が処理温度に安定し、所定の減圧雰囲気になった後、反応容器内に使用ガスを供給しながら、塗布膜の焼成（熱処理）を行う。この際、ガス供給制御部50のバルブ52を開き、流量調整部51により所定の流量に調整してアンモニアガスを反応容器内に供給する。また、ガス供給制御部60のバルブ62を開き、流量調整部61により所定の流量に調整して水蒸気を反応容器内に供給する。所定時間熱処理を行った後、ガス供給制御部55のバルブ57を開き、反応容器内に例えば窒素ガスを供給する。これにより反応容器内を大気圧に戻した後、蓋体22を下降させてウエハボード28を搬出する。このような一連の動作は、制御部8により所定のプログラムに従って行われる。

以上の熱処理においては、反応容器内に存在する微量な水 (H_2O) とアンモニア (NH_3) とが反応して NH_4^+ と OH^- とが生成される。これら NH_4^+ と OH^- と未反応の H_2O とが触媒となって、塗布膜中の ($-\text{SiOH}$) 同士が次のように反応して脱水縮重合反応が起こり、 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ になると考えられる。



反応容器内の処理雰囲気におけるアンモニア及び水の濃度は、上記のような触媒作用を得ること、及び被処理体に対する悪影響を防止すること等の観点に基づいて設定される。具体的には、処理雰囲気におけるアンモニアの濃度は、好ましくは 0.004 ~ 5.0 %、より好ましくは 0.04 ~ 2.0 % に設定される。また、処理雰囲気における水の濃度は、好ましくは 0.00005 ~ 4.0 %、より好ましくは 0.00005 ~ 0.15 % に設定される。

この例では水蒸気を外部から供給しているが、実際には反応容器内の大気を完全に排気できないことから反応容器内に微量の水分が存在する。このため、反応容器内に水蒸気を供給しなくても後述の実験例からも分かるように低誘電率の層間絶縁膜が得られる。しかしながらウエハのバッチ処理枚数が多い場合には、水分が不足するおそれがある。従って、図 1 図示の装置のように必要に応じて反応容器内に水蒸気を供給可能な構造を有することが好ましい。

水蒸気を供給する場合、熱処理雰囲気の温度が所定の温度になってから、先ず水蒸気のみを供給し、次にアンモニアガ

スを供給するようにしてもよい。水蒸気のみを供給する時間は、例えば30秒～10分間、好ましくは1分間～5分間に設定される。

例えば8インチサイズのウエハWを最大搭載枚数（上下両端部のダミーウエハも含めた枚数）が170枚であるウエハポート28に満載して処理を行う場合、反応容器の容積は100～250Lとなる。このような反応容器に対して、アンモニアガスの流量は、好ましくは0.01SLM～5SLM、より好ましくは0.1SLM～2SLMに設定される。また、水蒸気の流量は、液体換算の流量で0.001CCM～3CCMに設定される。

反応容器内の圧力について、0.15kPa～90kPaにて圧力を変えて熱処理を行い、層間絶縁膜の誘電率に対する圧力の影響を調べた。圧力により誘電率に実質差異は見られず、従って減圧雰囲気、常圧雰囲気、加圧雰囲気のいずれであってもよいと考えられる。

また、反応容器内にアンモニアガスを供給するとき、これと同時に窒素ガス等の不活性ガスを供給してもよい。反応容器内に酸素等の酸化成分が多く残存するおそれのある場合、不活性ガスを供給すると、酸化雰囲気を抑制し、塗布膜の酸化を抑えて酸化雰囲気による悪影響を避けることができる等の利点を得られる。しかし、後述の実験例からも分かるようにアンモニアガスと同時に不活性ガスを供給しなくても実験レベルでは問題がない。このことから、不活性ガスの供給は絶対的な要素ではない。

また、熱処理の時間は、後述の実験例からも分かるように例えば 350℃であれば5分以上であればよい。しかし、あまり長く行くと下層側の膜に対する熱履歴が懸念されることから60分以内であることが好ましい。

また、上述の縦型熱処理装置は二重管構造の反応管を用いているが、例えば上部から排気する構成である単管の反応管を用いてもよい。

このような実施の形態によれば、ポリシロキサン系の塗布膜を焼成して層間絶縁膜を形成するにあたり、アンモニア及び水（反応容器内に供給した水蒸気あるいは反応容器内に残存している水分）が触媒効果を発揮し、焼成反応に必要な活性化エネルギーを低下させる。このため、熱処理温度が低くても、また熱処理時間（焼成時間）が短くても、焼成反応が十分に進行し、低誘電率の層間絶縁膜を得ることができる。従って、パターンの線幅が0.10μmになる世代のデバイスの例えばデュアルダマシン構造に要求される層間絶縁膜の物性を得ることができる。しかも、既に形成されているデバイス構造に熱による悪影響を与えるおそれがない。

次に、本発明の別の実施の形態に係るオルガノシロキサン膜の処理方法を説明する。この実施の形態においては、第1のガス供給管5から反応管1内に供給するガスとして、アンモニアガスに代えて酸化二窒素（ N_2O ）ガスまたは水素（ H_2 ）ガスを用いる。従って、この実施の形態の方法を実施するための縦型熱処理装置は、図1図示の縦型熱処理装置の第1のガス供給管5に接続されたガス供給源53を酸化

二窒素ガスまたは水素ガスの供給源に置き換えたものとなる。

また、第2のガス供給管6は不要なものとなる。

本実施の形態においても、後述の実験例からも分かるように、アンモニアガスを用いたときと同様の低誘電率の層間絶縁膜を得ることができる。酸化二窒素ガスを用いた場合には酸系である酸化二窒素ガス自体が触媒となり、また水素ガスを用いた場合には酸系である水素ガス自体が触媒となつて、既述の脱水縮重合反応が起こるものと思われる。このような条件下で処理を行うことで、層間絶縁膜を得るために必要な活性エネルギーを低下させることができる。このため、焼成温度が低くても、また焼成時間が短くても十分に焼成反応を進行させることができる。

反応容器内の処理雰囲気における酸化二窒素ガスまたは水素ガスの濃度は、上記のような触媒作用を得ること、及び被処理体に対する悪影響を防止すること等の観点に基づいて設定される。具体的には、触媒ガスが酸化二窒素である場合、処理雰囲気における酸化二窒素の濃度は、好ましくは0.004～5.0%、より好ましくは0.004～2.0%に設定される。また、触媒ガスが水素である場合、処理雰囲気における水素の濃度は、好ましくは0.004～5.0%、より好ましくは0.004～2.0%に設定される。

また、酸化二窒素ガスまたは水素ガスを用いた場合、熱処理の条件は以下の通りである。まず、焼成温度は、好ましくは400℃以下、より好ましくは380℃以下に設定される。但し、塗布膜を焼成するという観点から、焼成温度は30

0℃以上に設定される。焼成時間は、好ましく5分～60分、より好ましく10分～30分に設定される。焼成時における反応管1内の圧力は、好ましく0.00039kPa～101.3kPa、より好ましく0.15kPa～90kPaに設定される。

前述のように、8インチサイズのウエハWを170枚収容する反応容器の容積は100～250Lとなる。このような反応容器に対して、酸化二窒素ガスの流量は、好ましくは0.01SLM～5SLM、より好ましくは0.1SLM～2SLMに設定される。また、水素ガスの流量は、好ましくは0.01SLM～5SLM、より好ましくは0.1SLM～2SLMに設定される。酸化二窒素ガス及び水素ガスは、同時に供給するようにしてもよい。

また、反応容器内に酸化二窒素ガスまたは水素ガスを供給するとき、或いは酸化二窒素ガス及び水素ガスを供給するとき、これと同時に窒素ガス等の不活性ガスを供給してもよい。

(実施例1)

単管からなる反応管を備えた縦型熱処理装置を用いて実験を行った。この実験において、ウエハポートに熱処理の対象となる20枚のウエハWを搭載した。反応容器内の圧力を13.3kPaに設定すると共にアンモニアガスを2SLMの流量で供給した。熱処理温度を300℃、330℃、340℃、350℃、380℃、420℃の6通りに設定して、いずれの場合にも30分間熱処理（焼成）を行った。反応管内への水蒸気の供給は行わなかった。

各ウエハWに塗布された薬液（塗布液）中のポリスチレン換算重量平均分子量は82万であり、ポリシロキサン中のシリコンの原子数に対するメチル基の原子数の比（ CH_3 / Si ）は0.5であった。得られた絶縁膜（実際の製品ウエハでは層間絶縁膜となる膜）について、比誘電率を測定した。その結果、熱処理温度と比誘電率との関係は図2の△で示すプロットとなった。

なお、比誘電率の測定において、得られた絶縁膜に対してアルミニウム電極パターンを形成してサンプルを形成した。このサンプルの絶縁膜の比誘電率を、100kHzの周波数で、横河・ヒューレットパッカード社（株）製のHP16451B電極及びHP4284AプレシジョンLCRメータを用いてCV法により測定した。

（比較例1）

アンモニアガスを供給する代わりに窒素（ N_2 ）ガスを10SLMの流量で供給した。熱処理温度を300℃、380℃、420℃の3通りに設定して、300℃、380℃のときには30分間、また420℃のときには60分間夫々熱処理（焼成）を行った。他の条件は実施例1と同様とした。得られた絶縁膜について実施例1と同様に比誘電率を測定した。その結果、熱処理温度と比誘電率との関係は図2の○で示すプロットとなった。

（考察）

層間絶縁膜の比誘電率が2.3以下であれば十分動作速度の高速化に対応できると考えられる。本発明に係る方法によ

れば、300℃もの低い温度であっても予定としている比誘電率を確保できる。また比誘電率だけに着目すれば420℃の熱処理温度において比誘電率がかなり低くなり良好な絶縁膜が得られる。しかし、あまり高い温度であると、既に形成されたデバイス構造に悪影響を与え、例えばデュアルマシンを用いた多層構造のデバイスの製造に対応できなくなる。このため、熱処理温度は400℃以下であることが必要と考えられる。

アンモニアガスを用いた場合には、従来のように窒素ガスを用いた場合と比較して、同じ熱処理温度であっても380℃以下では絶縁膜の比誘電率がかなり小さい。また窒素ガスを用いた場合には、2.3以下の比誘電率を確保しようとする、400℃程度以上の熱処理温度としなければならない。こうした結果から、本発明に係る方法は、熱処理温度の低温度化を図れ、窒素ガスを用いた場合に比べて格段に優れていることが分かる。

(実施例2)

熱処理温度を300℃に設定すると共に熱処理時間を30分間、60分間の2通りに設定して熱処理を行った。他の条件は実施例1と同様とした。得られた絶縁膜について実施例1と同様に比誘電率を測定した。その結果、焼成時間と比誘電率との関係は図3の○で示すプロットとなった。

(実施例3)

熱処理温度を350℃に設定すると共に熱処理時間を10分間、20分間、30分間の3通りに設定して熱処理を行っ

た。他の条件は実施例 1 と同様とした。得られた絶縁膜について実施例 1 と同様に比誘電率を測定した。その結果、焼成時間と比誘電率との関係は図 3 の ■ で示すプロットとなった。

(実施例 4)

熱処理温度を 380℃ に設定すると共に熱処理時間を 10 分間、30 分間の 2 通りに設定して熱処理を行った。他の条件は実施例 1 と同様とした。得られた絶縁膜について実施例 1 と同様に比誘電率を測定した。その結果、焼成時間と比誘電率との関係は図 3 の △ で示すプロットとなった。

(考察)

図 3 から分かるように熱処理時間が同じでも熱処理温度の高い方が絶縁膜の比誘電率が低い。350℃ であれば熱処理時間が 10 分間であっても比誘電率は 2.25 と十分に低い値が得られる。300℃ では 30 分間で比誘電率が 2.29 であり、予定とする比誘電率とするためには 350℃ の場合に比べて熱処理時間を長くしなければならないと予測される。しかし、熱処理温度が低いと、層間絶縁膜の下側のデバイス構造に対して与える熱の影響は極めて小さくなるものと考えられる。

(実施例 5)

アンモニアガスと同時に水蒸気を液体換算で 0.0001 LM (0.1 CCM) の流量で反応容器内に供給し、熱処理温度を 380℃ に設定した。他の条件は実施例 1 と同様とした。得られた絶縁膜について実施例 1 と同様に比誘電率を測定した。その結果、得られた絶縁膜の比誘電率は 2.25 で

あった。

この結果から、反応容器内に水分が残留しているような条件下では、反応容器内へ水蒸気の供給は必ずしも必要でなく、むしろ過剰な水分は、絶縁膜の比誘電率にもよい影響を及ぼさないことが分かる。

(実施例 6)

単管からなる反応管を備えた縦型熱処理装置を用いて実験を行った。この実験において、ウエハポートに熱処理の対象となる 20 枚のウエハ W を搭載した。第 1 の例では、反応容器内の圧力を 13.3 kPa に設定すると共に酸化二窒素ガスを 2 SLM の流量で供給した。第 2 の例では、反応容器内の圧力を 0.15 kPa に設定すると共に水素ガスを 2 SLM の流量で供給した。いずれの場合も、熱処理温度を 350 °C に設定して、30 分間熱処理（焼成）を行った。反応管内への不活性ガスの供給は行わなかった。

得られた絶縁膜（実際の製品ウエハでは層間絶縁膜となる膜）について、実施例 1 と同様に比誘電率を測定した。その結果、熱処理温度と比誘電率との関係は、酸化二窒素ガスの場合は図 4 の ◆ で示すプロットとなり、水素ガスの場合は図 4 の ◇ で示すプロットとなった。なお、図 4 の ○ で示すプロットは、比較例 1 において説明した窒素ガスを用いて熱処理を行った場合の熱処理温度と比誘電率との関係を示す。

(考察)

図 4 に示されるように、焼成時において反応容器内に供給するガス（焼成反応促進用のガス）として酸化二窒素ガスま

たは水素ガスを用いると、350℃という低い焼成温度であっても窒素ガスを用いて熱処理を行った場合よりもウエハWに形成された絶縁膜の比誘電率が低くなる。この焼成温度における絶縁膜の比誘電率は、酸化二窒素ガスにおいて2.27、水素ガスにおいて2.28と、いずれも2.3以下というかなり低い比誘電率である。このような低い比誘電率が、上述した既に形成されたデバイス構造への影響を考慮したときに好ましいとされる焼成温度400℃以下の状況下で得ることができる。

焼成温度を変化させた場合については図示していないが、図2では、焼成反応促進用のガスが窒素ガス、アンモニアガスのいずれであっても、焼成温度の上昇に伴って絶縁膜の比誘電率は下がっている。このことから触媒ガスとして酸化二窒素ガスまたは水素ガスを用いた場合にも焼成温度の上昇に伴って比誘電率の値は右下がりとなるものと思われる。従って、触媒ガスとして酸化二窒素ガスまたは水素ガスを用いた場合にも、窒素ガスを用いたときと比べて絶縁膜の比誘電率を下げることができ、更に、熱処理温度の低温度化をも図ることができることが分かる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、基板上に形成されたポリシロキサン系の塗布膜を熱処理して層間絶縁膜を形成するにあたり、低い熱処理温度でも低誘電率の層間絶縁膜を得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. オルガノシロキサン膜を処理する方法であって、

ポリシロキサン系の薬液の塗布膜が配設された基板を反応容器内に搬入する工程と、前記薬液はメチル基、フェニル基及びビニル基から選ばれる官能基とシリコン原子との結合を含むことと、

前記反応容器内で前記基板に対して熱処理を行って前記塗布膜を焼成する工程と、前記熱処理は、アンモニアと水とが混合された触媒ガスを含む処理雰囲気内で、300～400℃の処理温度で行うことと、
を具備する。

2. 前記処理雰囲気におけるアンモニアの濃度は0.004～5.0%であり、水の濃度は0.00005～4.0%である請求項1記載の方法。

3. 前記処理雰囲気内のアンモニアは、前記熱処理中に前記反応容器内に供給するアンモニアガスに由来し、前記処理雰囲気内の水は、前記熱処理前に前記反応容器内に存在する水に由来する請求項1記載の方法。

4. 前記処理雰囲気内のアンモニア及び水は、前記熱処理中に前記反応容器内に供給するアンモニアガス及び水蒸気に夫々由来する請求項1記載の方法。

5. オルガノシロキサン膜を処理する方法であって、

ポリシロキサン系の薬液の塗布膜が配設された基板を反応容器内に搬入する工程と、前記薬液はメチル基、フェニル基及びビニル基から選ばれる官能基とシリコン原子との結合を

含むことと、

前記反応容器内で前記基板に対して熱処理を行って前記塗布膜を焼成する工程と、前記熱処理は、酸化二窒素及び水素からなる群から選択された触媒ガスを含む処理雰囲気内で、 $300 \sim 400^{\circ}\text{C}$ の処理温度で行うことと、を具備する。

6. 前記触媒ガスは酸化二窒素であり、前記処理雰囲気における酸化二窒素の濃度は $0.004 \sim 5.0\%$ である請求項5記載の方法。

7. 前記触媒ガスは水素であり、前記処理雰囲気における水素の濃度は $0.004 \sim 5.0\%$ である請求項5記載の方法。

8. 前記処理雰囲気内の前記触媒ガスは、前記熱処理中に前記反応容器内に供給するガスに由来する請求項5記載の方法。

9. 前記熱処理中に前記反応容器内に不活性ガスを供給する請求項1または5記載の方法。

10. 前記薬液におけるポリシロキサン分子量は、ポリスチレン換算重量平均分子量で10万以上である請求項1または5記載の方法。

11. 前記薬液の中のポリシロキサンは、

$0.9 \geq R/Y \geq 0.2$ (Rはポリシロキサン中のメチル基、フェニル基またはビニル基の原子数を示し、YはSiの原子数を示す)

を満たす請求項1または5記載の方法。

12. メチル基、フェニル基及びビニル基から選ばれる官能基とシリコン原子との結合を含むポリシロキサン系の薬液の塗布膜が配設された基板に対して熱処理を行って前記塗布膜を焼成することにより、オルガノシロキサン膜を処理する装置であって、

前記基板を収納する反応容器と、

前記反応容器内に使用ガスを供給するガス供給部と、前記ガス供給部はアンモニアガスの供給源を含むことと、

前記反応容器内の前記基板を加熱するヒータと、

前記ガス供給部及び前記ヒータを制御する制御部と、
を具備し、前記反応容器内で前記基板に対して前記熱処理を行う際、前記制御部は、前記熱処理が、アンモニアと水とが混合された触媒ガスを含む処理雰囲気内で、300～400℃の処理温度で行われるように、前記ガス供給部及び前記ヒータを制御する。

13. メチル基、フェニル基及びビニル基から選ばれる官能基とシリコン原子との結合を含むポリシロキサン系の薬液の塗布膜が配設された基板に対して熱処理を行って前記塗布膜を焼成することにより、オルガノシロキサン膜を処理する装置であって、

前記基板を収納する反応容器と、

前記反応容器内に使用ガスを供給するガス供給部と、前記ガス供給部は酸化二窒素及び水素からなる群から選択されたガスの供給源を含むことと、

前記反応容器内の前記基板を加熱するヒータと、

前記ガス供給部及び前記ヒータを制御する制御部と、
を具備し、前記反応容器内で前記基板に対して前記熱処理を行う際、前記制御部は、前記熱処理が、酸化二窒素及び水素からなる群から選択された触媒ガスを含む処理雰囲気内で、
300～400℃の処理温度で行われるように、前記ガス供給部及び前記ヒータを制御する。

14. 前記ガス供給部は不活性ガスの供給源を含み、前記制御部は、前記熱処理中に前記反応容器内に不活性ガスを供給するように、前記ガス供給部を制御する請求項12または13記載の装置。

1/3

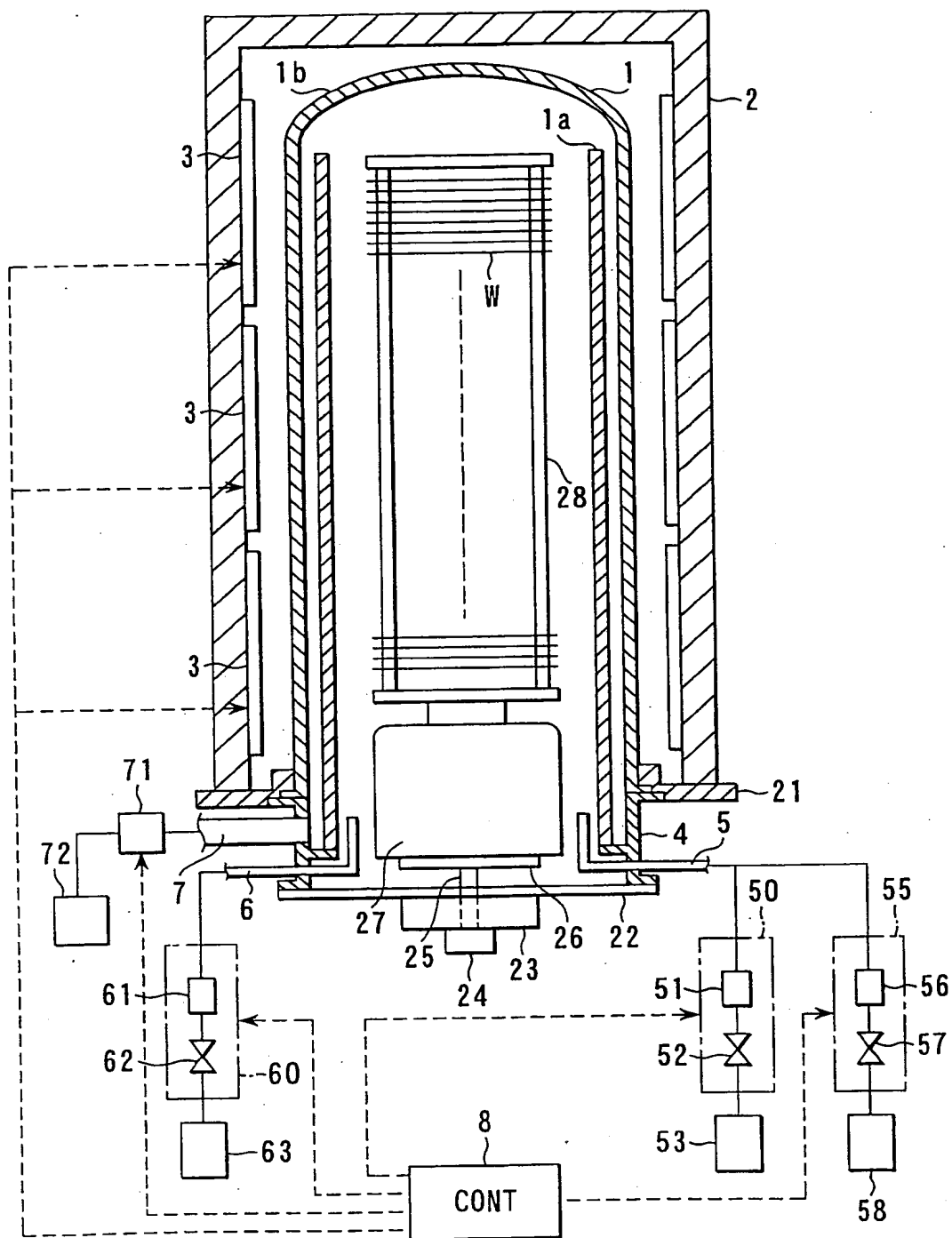


FIG. 1

2/3

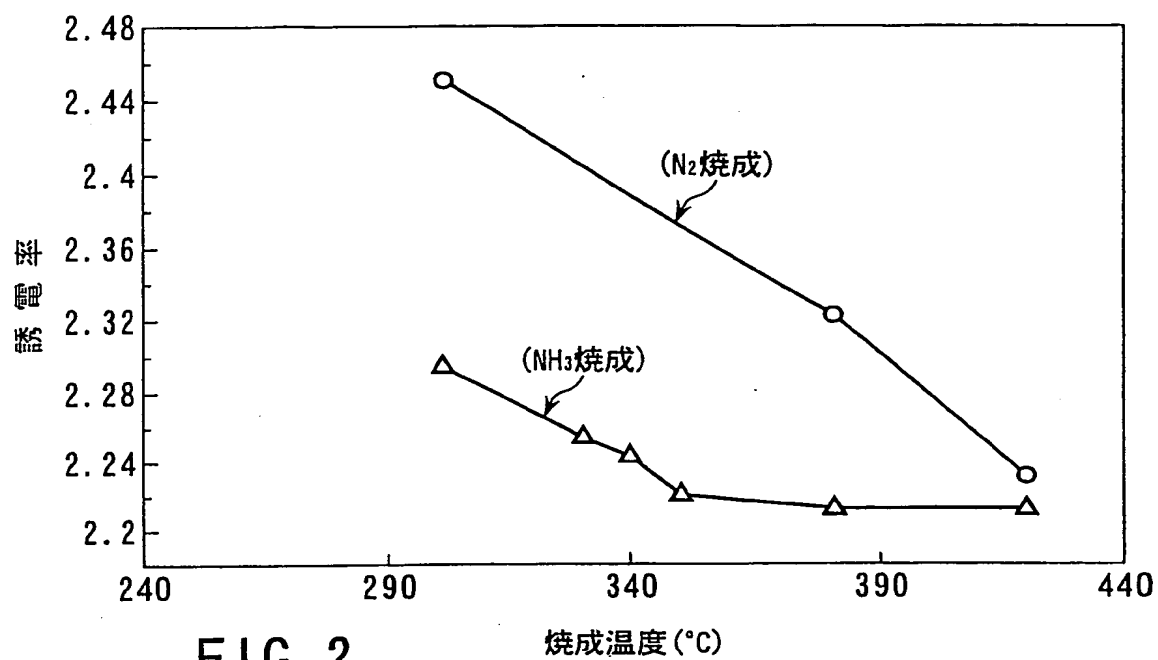


FIG. 2

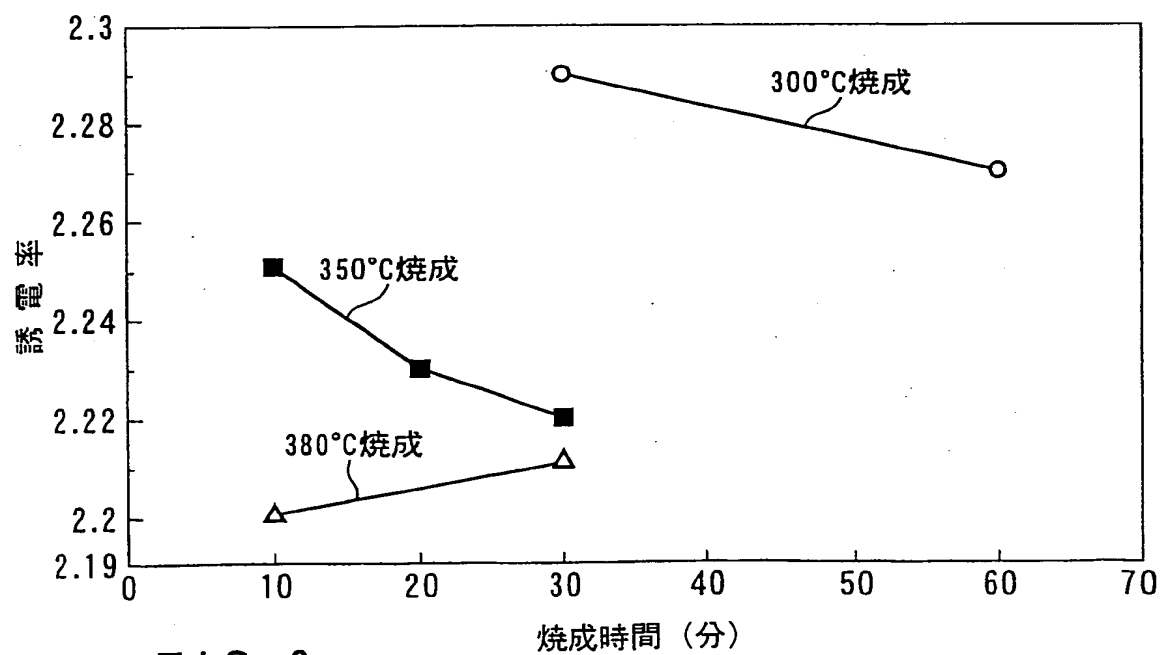


FIG. 3

3/3

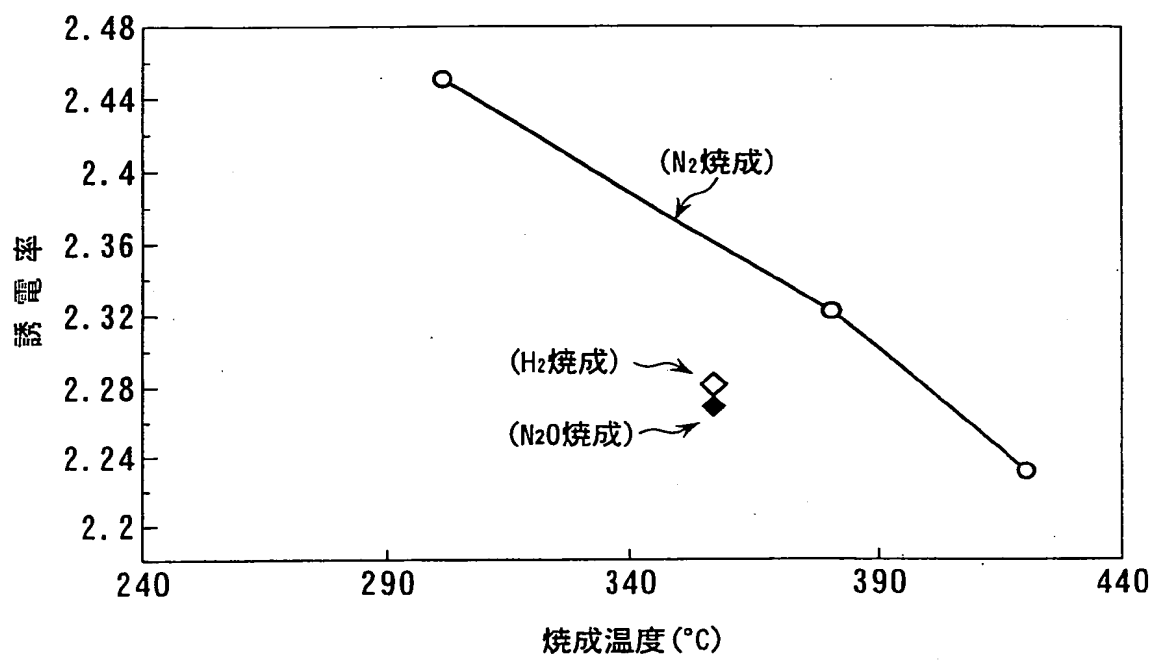


FIG. 4

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTERInt.Cl⁷ H01L21/316

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L21/316

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 643025 A1 (Dow Corning Corp.), 15 March, 1995 (15.03.95), Full text & JP 7-165413 A & US 5320868 A & CA 2117591 A	1-14
X	EP 647965 A1 (Dow Corning Corp.), 12 April, 1995 (12.04.95), Full text & JP 7-187640 A & US 5441765 A & KR 300801 B & TW 297786 A	1-14
X	EP 461782 A2 (Dow Corning Corp.), 18 December, 1991 (18.12.91), Full text & JP 4-227980 A & US 5262201 A & KR 9509548 B1 & TW 229235 A	1-4, 12, 14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

 Date of the actual completion of the international search
 25 November, 2002 (25.11.02)

 Date of mailing of the international search report
 10 December, 2002 (10.12.02)

 Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 677872 A1 (Dow Corning Corp.), 18 October, 1995 (18.10.95), Full text & JP 7-283212 A & US 5547703 A & TW 282563 A	1-4, 12, 14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' H01L21/316

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' H01L21/316

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 643025 A1 (DOW CORNING CORPORATION) 1995. 03. 15, 全文 & JP 7-165413 A & US 5320868 A & CA 2117591 A	1-14
X	EP 647965 A1 (DOW CORNING CORPORATION) 1995. 04. 12, 全文 & JP 7-187640 A & US 5441765 A & KR 300801 B & TW 297786 A	1-14
X	EP 461782 A2 (DOW CORNING CORPORATION) 1991. 12. 18, 全文 & JP 4-227980 A & US 5262201 A & KR 9509548 B1 & TW 229235 A	1-4, 12, 14
X	EP 677872 A1 (DOW CORNING CORPORATION) 1995. 10. 18, 全文 & JP 7-	1-4, 12, 14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 11. 02

国際調査報告の発送日

10.12.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加藤 浩一



4R

8617

電話番号 03-3581-1101 内線 3469

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.